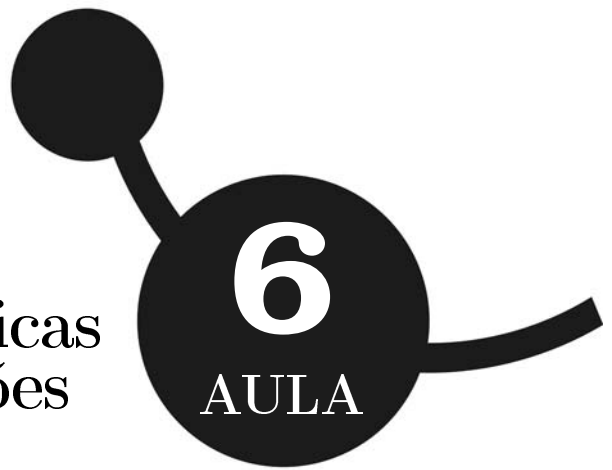
6
AULA

Propriedades térmicas dos gases I: equações de estado

META

Generalizar o formalismo de mecânica estatística clássica visto na aula passada para obtenção das equações de estado de gases reais.

OBJETIVOS

Ao fim da aula os alunos deverão ser capazes de:

Entender a modelagem de gases reais.

Compreender o conceito da função de grande partição.

Obter equações de estado usando esta função.

Resolver problemas envolvendo estes conceitos.

PRÉ-REQUISITOS

Aulas anteriores e cálculo diferencial e integral.

6.1 Introdução

Prezado aluno, apresentamos na aula anterior conceitos de mecânica estatística clássica. Que tal agora usarmos estes conceitos para estudarmos sistemas clássicos? É justamente isto que iremos fazer nas próximas duas aulas, explorando propriedades térmicas (termodinâmica) dos gases.

Nesta aula iremos estudar as equações de estado (rever sec. 2.2) para o gás ideal e para gases reais (aproximações).

6.2 Gás ideal

Sabemos que a entropia de equilíbrio estatístico é (rever ativ. 5.1)

$$S = \frac{U}{T} + k_B N \ln \frac{Z}{N} + k_B N.$$

Considerando o número de partículas constante, $dN = 0$, e diferenciando esta equação, temos

$$dS = \frac{dU}{T} - \frac{U}{T^2} dT + k_B N d \ln Z.$$

Agora podemos multiplicar esta equação por T e lembrar da relação entre calor e entropia $đQ = TdS$. Com isso, obtemos

$$đQ = dU - \frac{U}{T} dT + N k_B T d \ln Z.$$

Pela primeira lei da termodinâmica temos $đQ = dU + PdV$. Logo, encontramos

$$N k_B T d \ln Z = \frac{U}{T} dT + PdV.$$

Portanto, concluímos que

$$U = N k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z, \tag{6.1}$$

$$P = Nk_BT\frac{\partial}{\partial V}\ln Z. \qquad (6.2)$$

Note que a eq. (6.1) é equivalente à eq. (5.23).

Na aula passada, calculamos a função de partição de um gás ideal [eq. (5.27)], que é

$$Z = V(2\pi m k_BT)^{3/2},$$

e mostramos que

$$U = \frac{3}{2}Nk_BT, \qquad \text{ou} \qquad U = \frac{3}{2}\mathcal{N}RT. \qquad (6.3)$$

Usando a eq. (6.2), encontramos

$$PV = Nk_BT, \qquad \text{ou} \qquad PV = \mathcal{N}RT, \qquad (6.4)$$

que é justamente a lei do gás ideal. As eq. (6.3) e (6.4) são as equações de estado para um gás ideal.

6.3 Gases reais

No tratamento de gases reais clássicos, devemos considerar as interações intermoleculares e as dimensões finitas das moléculas. Como as forças entre as moléculas são de alcance curto, quanto mais diluído for o gás real, mas próximas serão suas propriedades das de um gás ideal. A concentração (inverso da diluição) do gás pode ser quantificada pelo número de partículas por volume N/V. Sendo assim, podemos considerar a seguinte aproximação para um gás real muito diluído

$$P \approx \frac{Nk_BT}{V}.$$

Podemos imaginar que quanto menor a diluição (maior a concentração), temos que considerar termos de ordem superior de N/V,

ou seja, devemos levar em conta a seguinte expansão polinomial

$$P = \frac{Nk_BT}{V} + A\frac{N^2}{V^2} + B\frac{N^3}{V^3} + C\frac{N^4}{V^4} + \cdots \qquad (6.5)$$

sendo esta a equação de estado de um gás real. A, B, e C dependem de cada gás e são chamados, respectivamente, de segundo, terceiro, quarto, ..., coeficientes do virial*.

*A denominação virial é referente ao teorema do virial visto em mecânica de um sistema de muitas partículas interagentes [1].

Até aqui, fizemos uma abordagem qualitativa. No entanto, usando os métodos de mecânica estatística, é possível estimar os coeficiente do virial para alguns casos particulares.

6.3.1 Energia total de um sistema de partículas isolado

Em geral, a energia total de um sistema isolado de partículas interagentes é

$$E(\{\vec{p}_i, \vec{r}_i\}_{i=1}^N) = \sum_i \mathcal{K}(\vec{p}_i) + \sum_{i<j} \mathcal{U}(\vec{r}_i, \vec{r}_j).$$

Simplificando a notação, temos

$$\mathcal{K}_i \equiv \mathcal{K}(\vec{p}_i) = \frac{p_i^2}{2m}$$

sendo a energia cinética da partícula i com momento $\vec{p}_i$ e

$$\mathcal{U}_{ij} \equiv \mathcal{U}(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$$

sendo a energia potencial ocasionada pela interação entre a partícula i, com posição $\vec{r}_i$, e a partícula j, com posição $\vec{r}_j$. Com isso, escrevemos

$$E = \sum_i \mathcal{K}_i + \sum_{i<j} \mathcal{U}_{ij}. \qquad (6.6)$$

O somatório em $i < j$ é para evitar termos de autointeração ($i \neq j$) e a contagem de termos repetidos, pois a interação da partícula i com a j é a mesma da j com a i, ou seja, $\mathcal{U}_{ij} = \mathcal{U}_{ji}$. Sendo assim,

$$\sum_{i<j} \mathcal{U}_{ij} = \mathcal{U}_{12} + \mathcal{U}_{13} + \cdots + \mathcal{U}_{23} + \cdots .$$

Perceba que a energia total do sistema não é a soma da energia de cada partícula isoladamente, pois a energia potencial é um termo que depende das partículas dois a dois. Sendo assim, temos que adaptar o formalismo estatístico visto na aula passada para levar em conta esta situação.

6.3.2 Função de grande partição

Como visto na aula passada, para um sistema de partículas idênticas e não interagentes, substituindo a eq. (5.18) na eq. (5.17), obtemos

$$Z = \int_0^\infty d\epsilon' \int d^3\vec{r} \int d^3\vec{p}\delta[\epsilon' - \epsilon(\vec{r},\vec{p})] \exp(-\beta\epsilon').$$

Integrando na energia e usando as propriedades da δ de Dirac, temos

$$Z = \int d^3\vec{r} \int d^3\vec{p} \exp[-\beta\epsilon(\vec{r},\vec{p})], \tag{6.7}$$

ou seja, a função de partição da partícula é a integral em todo o espaço de fase do peso de Boltzmann, $\exp[-\beta\epsilon(\vec{r},\vec{p})]$, e $\epsilon(\vec{r},\vec{p})$ é a energia da partícula. No entanto, agora precisamos tratar o sistema como um todo, ou seja, não podemos tratar suas partículas isoladamente. Por isso, devemos também generalizar a eq. (6.7). Para isso, introduzimos a função de grande partição, definida por

$$\mathcal{Z} = \frac{1}{N!} \int d^3\vec{r}_1 \int d^3\vec{p}_1 \cdots \int d^3\vec{r}_N \int d^3\vec{p}_N \exp[-\beta E(\{\vec{p}_i,\vec{r}_i\}_{i=1}^N)].$$

Perceba que agora integramos o espaço de fase de todo o sistema (todas as partículas) e por isso, a energia no peso de Boltzmann deve ser a energia total do sistema. A divisão por $N!$ continua sendo a correção de Gibbs, a qual é necessária para que a conexão entre mecânica estatística e termodinâmica seja coerente. Podemos re-escrever a eq. acima com uma notação mais compacta

$$\mathcal{Z} = \frac{1}{N!}\left(\prod_{j=1}^{N}\int d^3\vec{r}_j \int d^3\vec{p}_j\right)\exp(-\beta E), \tag{6.8}$$

onde fica implícito que E é a energia total do sistema, a qual depende dos momentos e posições de todas as partículas.

Perceba que se as partículas não interagem, a energia total do sistema é a soma da energia de cada partícula, ou seja, $E = \epsilon_1 + \cdots + \epsilon_N$. Neste caso, temos

$$\begin{aligned}
\mathcal{Z} &= \frac{1}{N!}\left(\prod_{j=1}^{N}\int d^3\vec{r}_j \int d^3\vec{p}_j\right)\exp\left(-\beta\sum_{i=1}^{N}\epsilon_i\right) \\
&= \frac{1}{N!}\left(\prod_{j=1}^{N}\int d^3\vec{r}_j \int d^3\vec{p}_j\right)\prod_{i=1}^{N}\exp(-\beta\epsilon_i) \\
&= \frac{1}{N!}\prod_{j=1}^{N}\int d^3\vec{r}_j \int d^3\vec{p}_j \exp(-\beta\epsilon_j) \\
&= \frac{1}{N!}\prod_{j=1}^{N} Z_j
\end{aligned} \tag{6.9}$$

onde Z_j é a função de partição da j-ésima partícula. Se considerarmos que as partículas são idênticas, devemos fazer $Z_j = Z$, para todo j. Sendo assim, obtemos

$$\mathcal{Z} = \frac{Z^N}{N!}. \tag{6.10}$$

Baseando-se na eq (6.10), devemos reformular as eqs. (6.1) e

(6.2) da seguinte forma

$$U = k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \mathcal{Z}, \tag{6.11}$$

$$P = k_B T \frac{\partial}{\partial V} \ln \mathcal{Z}. \tag{6.12}$$

No caso geral de partículas interagentes, podemos substituir a eq. (6.6) na eq. (6.8) e, com isso, escrevemos

$$\begin{aligned}
\mathcal{Z} &= \frac{1}{N!}\left(\prod_j \int d^3\vec{r}_j \int d^3\vec{p}_j\right) \exp\left[-\beta\left(\sum_i \mathcal{K}_i + \sum_{i<j} \mathcal{U}_{ij}\right)\right], \\
&= \frac{1}{N!}\left[\prod_k \int d^3\vec{p}_k \exp\left(-\beta \mathcal{K}_k\right)\right]\left[\left(\prod_l \int d^3\vec{r}_l\right) \prod_{i<j} \exp\left(-\beta \mathcal{U}_{ij}\right)\right] \\
&= \frac{1}{N!}\left(\frac{Z_{\text{GI}}}{V}\right)^N \left(\prod_l \int d^3\vec{r}_l\right) \prod_{i<j} \exp\left(-\beta \mathcal{U}_{ij}\right) \\
&= \frac{Z_{\text{GI}}^N}{N!}\left(\frac{1}{V^N} \prod_l \int d^3\vec{r}_l\right) \prod_{i<j} \exp\left(-\beta \mathcal{U}_{ij}\right)
\end{aligned}$$

onde Z_{GI} é a função de partição do gás ideal, pois cada integral em $d^3\vec{p}_i$ corresponde à $(2\pi m k_B T)^{3/2} = Z_{\text{GI}}/V$. Como todas as N integrais, possuem o mesmo valor, o produtório em k faz com que apareça o expoente N. Agora, podemos recorrer à eq. (6.10) e escrever

$$\mathcal{Z} = \mathcal{Z}_{\text{GI}} \mathcal{Z}_{\text{int}} \tag{6.13}$$

onde $\mathcal{Z}_{\text{GI}}$ é a função de grande partição do gás ideal, que é

$$\mathcal{Z}_{\text{GI}} = \frac{V^N}{N!}(2\pi m k_B T)^{3N/2}, \tag{6.14}$$

e

$$\mathcal{Z}_{\text{int}} = \left(\frac{1}{V^N} \prod_l \int d^3\vec{r}_l\right) \prod_{i<j} \exp\left(-\beta \mathcal{U}_{ij}\right). \tag{6.15}$$

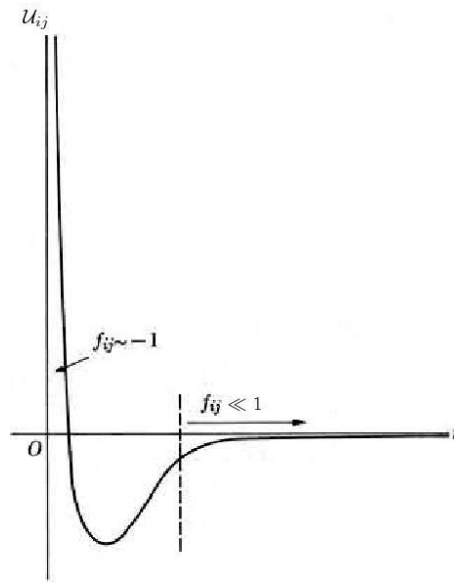



Figura 6.1: Comportamento da energia potencial intermolecular em função da distância das moléculas. (Figura adaptada da ref. [2].)

Para conhecermos as propriedades termodinâmica de um gás ideal, precisamos encontrar sua função de grande partição. Para isso, devemos conhecer a expressão da energia potencial entre suas partículas $\mathcal{U}_{ij}$, pois assim, seremos capazes de desenvolver $\mathcal{Z}_{\text{int}}$.

6.3.3 Segundo coeficiente do virial

Considere a expansão do peso de Boltzmann em série de potências

$$\exp(-\beta\mathcal{U}_{ij}) = 1 - \beta\mathcal{U}_{ij} + \frac{1}{2}\beta^2\mathcal{U}_{ij}^2 + \cdots = 1 + f_{ij},$$

onde

$$f_{ij} \equiv \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k!}(-\beta\mathcal{U}_{ij})^k = \exp(-\beta\mathcal{U}_{ij}) - 1 \tag{6.16}$$

Considerando que a energia entre as partículas é muito menor que a energia térmica, ou seja, $\mathcal{U}_{ij} \ll k_B T$ ou $\beta\mathcal{U}_{ij} \ll 1$, conse-

quentemente, $f_{ij} \ll 1$. Esta aproximação é justificável para um gás real em temperatura alta e/ou um gás muito diluído, pois a distância entre as moléculas é grande e, portanto, a energia potencial entre estas é pequena, como pode ser visto na fig. 6.1 . Como estamos querendo calcular o primeiro coeficiente do virial, é razoável considerar baixa a concentração do gás (gás muito diluído) e, sendo assim, podemos fazer a seguinte aproximação

$$\prod_{i<j} \exp\left(-\beta \mathcal{U}_{ij}\right) = \prod_{i<j}(1 + f_{ij}) \approx 1 + \sum_{i<j} f_{ij}. \qquad (6.17)$$

De (6.17) em (6.15), obtemos

$$\begin{aligned}
\mathcal{Z}_{\text{int}} &\approx \left(\frac{1}{V^N}\prod_l \int d^3\vec{r}_l\right)\left(1 + \sum_{i<j} f_{ij}\right) \\
&= 1 + \underbrace{\left(\frac{1}{V^N}\prod_l \int d^3\vec{r}_l\right)\left(\sum_{i<j} f_{ij}\right)}_{I_1},
\end{aligned}$$

pois, o volume ocupado pelo gás é $V = \int d^3\vec{r}_i$. Note que,

$$\begin{aligned}
I_1 &\equiv \left(\frac{1}{V^N}\prod_l \int d^3\vec{r}_l\right)\left(\sum_{i<j} f_{ij}\right) \\
&= \frac{1}{V^N}\int d^3\vec{r}_1 \int d^3\vec{r}_2 \cdots \int d^3\vec{r}_N \left(f_{12} + f_{13} + \cdots + f_{N-1\ N}\right) \\
&= \frac{1}{V^N}\int d^3\vec{r}_1 \int d^3\vec{r}_2 f_{12}\left(\int d^3\vec{r}_3 \int d^3\vec{r}_4 \cdots \int d^3\vec{r}_N\right) + \\
&\quad \frac{1}{V^N}\int d^3\vec{r}_1 \int d^3\vec{r}_3 f_{13}\left(\int d^3\vec{r}_2 \int d^3\vec{r}_4 \cdots \int d^3\vec{r}_N\right) + \cdots + \\
&\quad \frac{1}{V^N}\int d^3\vec{r}_{N-1} \int d^3\vec{r}_N f_{N-1\ N}\left(\int d^3\vec{r}_1 \int d^3\vec{r}_2 \cdots \int d^3\vec{r}_{N-2}\right). \\
&= \frac{1}{V^N}\int d^3\vec{r}_1 \int d^3\vec{r}_2 f_{12} V^{N-2} + \frac{1}{V^N}\int d^3\vec{r}_1 \int d^3\vec{r}_3 f_{13} V^{N-2} + \cdots + \\
&\quad \frac{1}{V^N}\int d^3\vec{r}_{N-1} \int d^3\vec{r}_N f_{N-1\ N} V^{N-2} \\
&= V^{-2}\frac{1}{2}N(N-1)\int d^3\vec{r}_1 \int d^3\vec{r}_2 f_{12}.
\end{aligned}$$

Na última igualdade usamos o fato de que as partículas são idênticas e, portanto,

$$\int d^3\vec{r}_1 \int d^3\vec{r}_2 f_{12} = \int d^3\vec{r}_i \int d^3\vec{r}_j f_{ij},$$

para qualquer $i < j$. Por outro lado, o número de combinações possíveis de N partículas duas a duas é

$$\frac{N!}{2!(N-2)!} = \frac{1}{2}N(N-1),$$

ou seja,

$$\underbrace{f_{12}, f_{13}, \ldots, f_{N-1\ N}}_{\frac{1}{2}N(N-1)\ \text{termos}}$$

que corresponde ao número de integrais iguais somadas. Sendo assim,

$$\mathcal{Z}_{\text{int}} \approx 1 + \frac{V^{-2}}{2} N(N-1) \underbrace{\int d^3\vec{r}_1 \int d^3\vec{r}_2 f_{12}}_{I_2}.$$

No desenvolvimento da integral I_2 usaremos o sistema de coordenadas ilustrado na fig. 6.2 . Logo,

$$\begin{aligned} I_2 &\equiv \int d^3\vec{r}_1 \int d^3\vec{r}_2 f_{12} \\ &= \int d^3\vec{r}_1 \left(\int_0^\infty dr\ r^2 f_{12}(r) \int_0^{2\pi} d\phi \int_{-1}^1 d\cos\theta \right) \\ &= \int d^3\vec{r}_1 \eta, \end{aligned}$$

onde

$$\eta(T) \equiv 4\pi \int_0^\infty dr\ r^2 f_{12}(r), \qquad (6.18)$$

o qual não depende da posição da partícula 1. Portanto,

$$I_2 = V\eta.$$

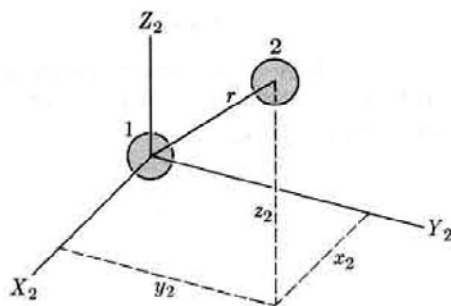



Figura 6.2: Posição da partícula 2 em relação à partícula 1. (Figura adaptada da ref. [2].)

Perceba que, em geral, f_{ij} depende da temperatura [eq. (6.16)]. Sendo assim, η também é uma função da temperatura e, por isso, evidenciamos esta dependência. Com isso, podemos escrever

$$\mathcal{Z}_{\text{int}} \approx 1 + \frac{N(N-1)}{2V}\eta.$$

Podemos considerar $N(N-1) \approx N^2$, pois $N \gg 1$. Assim, temos

$$\mathcal{Z}_{\text{int}} \approx 1 + N\frac{N\eta}{2V}.$$

Ainda podemos recorrer à seguinte aproximação

$$(1+x)^n \approx 1 + nx, \qquad \text{para } x \ll 1.$$

Logo,

$$\mathcal{Z}_{\text{int}} \approx \left(1 + \frac{N\eta}{2V}\right)^N. \tag{6.19}$$

Substituindo as eqs. (6.14) e (6.19) na eq. (6.13), obtemos

$$\mathcal{Z} \approx \frac{1}{N!}\left\{V(2\pi m k_B T)^{3/2}\left[1 + \frac{N\eta(T)}{2V}\right]\right\}^N, \tag{6.20}$$

correspondendo à função de grande partição de um gás real com correções de primeira ordem em relação ao gás ideal. Perceba que se a interação entre as partículas for desprezada, $f_{12} = 0 \Rightarrow$

$\eta = 0$ resultando na função de grande partição do gás ideal, como esperado.

Vamos agora, calcular a equação de estado para um gás real. Para isso, façamos

$$\ln \mathcal{Z} \approx -\ln N! + N \ln V + N \ln(2\pi m k_B T)^{3/2} + N \ln \left[1 + \frac{N\eta(T)}{2V}\right]$$

Considerando a aproximação de Stirling, $\ln N! \approx N \ln N - N$ e que o gás é muito diluído, ou seja, $N\eta(T)/V \ll 1$, podemos usar a aproximação

$$\ln(1+x) \approx x, \qquad \text{para } x \ll 1.$$

Com isso, temos

$$\ln \mathcal{Z} \approx N \ln V + \frac{N^2\eta(T)}{2V} + N \ln \left[\frac{(2\pi m k_B T)^{3/2}}{N}\right] + N.$$

Assim,

$$\frac{\partial}{\partial V} \ln \mathcal{Z} = \frac{N}{V} - \frac{N^2\eta(T)}{2V^2} \tag{6.21}$$

e

$$\frac{\partial}{\partial T} \ln \mathcal{Z} = N\frac{3}{2T} + \frac{N^2}{2V}\frac{\partial \eta}{\partial T}. \tag{6.22}$$

Podemos calcular a pressão substituindo a eq. (6.21) na eq. (6.12). Com isso, temos

$$P \approx \frac{N k_B T}{V} - \frac{N^2 k_B T \eta(T)}{2V^2}. \tag{6.23}$$

Comparando esta equação com a eq. (6.5), concluímos que o segundo coeficiente do virial é

$$A(T) = -\frac{1}{2} k_B T \eta(T), \tag{6.24}$$

Perceba que a natureza da interação entre as partículas do gás está embutida em $\eta(T)$. Portanto, além de $A(T)$ depender da

temperatura, este também depende do tipo de interação entre as moléculas do gás.

Analogamente, podemos obter a energia interna do gás substituindo a eq. (6.21) na eq. (6.11). Logo,

$$U \approx \frac{3}{2} N k_B T + \frac{N^2 k_B T^2}{2V} \frac{\partial \eta}{\partial T}. \tag{6.25}$$

Exemplo 6.3.1. Calcule o segundo coeficiente do virial no caso de um gás composto de esferas rígidas não interagentes de raio r_0 e expresse a pressão deste gás com correção de primeira ordem. (Exemplo adaptado da ref. [2].)

Solução: Para moléculas impenetráveis e não interagentes, temos

$$\mathcal{U}_{12}(r) = \begin{cases} \infty, & \text{se} \quad r \leq 2r_0; \\ 0, & \text{se} \quad r > 2r_0, \end{cases} \tag{6.26}$$

onde r é a distância entre os centros das moléculas.

Sendo assim, temos

$$f_{12}(r) \equiv \exp\left[-\frac{\mathcal{U}_{12}(r)}{k_B T}\right] - 1 = \begin{cases} -1, & \text{se} \quad r \leq 2r_0; \\ 0, & \text{se} \quad r > 2r_0. \end{cases} \tag{6.27}$$

Portanto,

$$\begin{aligned} \eta &= 4\pi \int_0^\infty dr\ r^2 f_{12}(r) \\ &= 4\pi \left(\int_0^{2r_0} dr\ r^2 \underbrace{f_{12}(r)}_{-1} + \int_{2r_0}^\infty dr\ r^2 \underbrace{f_{12}(r)}_{0} \right) \\ &= -4\pi \left. \frac{r^3}{3} \right|_0^{2r_0} = -\frac{32\pi r_0^3}{3}. \end{aligned}$$

Consequentemente,

$$A = k_B T \left(\frac{16\pi r_0^3}{3} \right) = \frac{1}{N_A} k_B T b,$$

onde N_A é o número de Avogadro e

$$b \equiv N_A \left(\frac{16\pi r_0^3}{3} \right),$$

corresponde ao quádruplo do volume de um mol de moléculas. Com isso a equação de estado das variáveis de estado P, V e T em primeira ordem de aproximação é

$$P \approx \frac{Nk_BT}{V} + \frac{N^2k_BTb}{V^2N_A},$$

ou, como $R = N_Ak_B$ (constante universal dos gases), temos

$$P \approx \frac{\mathcal{N}RT}{V} + \frac{\mathcal{N}^2RTb}{V^2}.$$

Perceba que nossa aproximação não é suficiente para obter o primeiro termo da correção da energia interna do gás em relação ao gás ideal, pois neste exemplo η não depende da temperatura [ver eq. (6.25)]. Para isso, seria necessário considerar mais termos na aproximação da eq. (6.17).

6.4 Conclusão

Nesta aula, generalizamos o formalismo de mecânica estatística clássica abordado na aula passada para tratarmos sistemas partículas interagentes. Com isso, estudamos gases reais de forma aproximada. Vimos que expandindo a interação entre os constituintes do gás, somos capazes de encontrar correções para a aproximação das equações de estado do gás real em relação às do gás ideal.

6.5 Resumo

Quando um gás real (partículas interagentes) possui uma concentração (número de partículas por volume) baixa (gás muito diluído), podemos tratá-lo aproximadamente como um gás ideal. Por exemplo, a equação de estado das variáveis P, V, e T pode ser escrita como uma expansão polinomial em N/V (concentração de partículas) da seguinte forma:

$$P = \frac{Nk_BT}{V} + A\frac{N^2}{V^2} + B\frac{N^3}{V^3} + C\frac{N^4}{V^4} + \cdots ,$$

onde A, B e C são chamados de coeficientes do virial.

Para tratar estatisticamente um gás real, sofisticamos o formalismo de mecânica estatística visto na aula passada, onde apresentamos a função de grande partição

$$\mathcal{Z} = \mathcal{Z}_{\mathrm{GI}}\mathcal{Z}_{\mathrm{int}}$$

onde $\mathcal{Z}_{\mathrm{GI}}$ é a função de grande partição do gás ideal, que é

$$\mathcal{Z}_{\mathrm{GI}} = \frac{V^N}{N!}(2\pi m k_B T)^{3N/2},$$

$$\mathcal{Z}_{\mathrm{int}} \equiv \left(\frac{1}{V^N}\prod_l \int d^3\vec{r}_l\right)\prod_{i<j}\exp\left(-\beta\mathcal{U}_{ij}\right),$$

$$\beta = \frac{1}{k_BT},$$

e

$$\mathcal{U}_{ij} \equiv \mathcal{U}(\vec{r}_i, \vec{r}_j).$$

Com a função de grande partição podemos obter P e U da seguinte forma:

$$U = k_BT^2\frac{\partial}{\partial T}\ln\mathcal{Z},$$

$$P = k_B T \frac{\partial}{\partial V} \ln \mathcal{Z}.$$

Calculamos $\mathcal{Z}_{\text{int}}$ com aproximação de primeira ordem e obtemos

$$\mathcal{Z} \approx \frac{1}{N!} \left\{ V (2\pi m k_B T)^{3/2} \left[1 + \frac{N\eta(T)}{2V} \right] \right\}^N,$$

onde

$$\eta(T) \equiv 4\pi \int_0^\infty dr \; r^2 f_{12}(r),$$

$r \equiv |\vec{r}_2 - \vec{r}_1|$ é a distância entre as partículas 1 e 2, e

$$f_{12}(r) \equiv \exp\left[-\beta \mathcal{U}_{12}(r)\right] - 1.$$

Com esta aproximação, encontramos

$$P \approx \frac{N k_B T}{V} - \frac{N^2 k_B T \eta(T)}{2V^2},$$

$$A(T) = -\frac{1}{2} k_B T \eta(T)$$

e

$$U \approx \frac{3}{2} N k_B T + \frac{N^2 k_B T^2}{2V} \frac{\partial \eta}{\partial T}.$$

6.6 Atividades

ATIV. 6.1. Calcule a primeira correção em relação ao gás ideal para a pressão e para a energia interna de um gás composto de esferas impenetráveis e fracamente interagentes, onde há uma pequena repulsão entre estas quando não se tocam. (Atividade adaptada da ref. [2].)

Comentário: Este problema é análogo ao resolvido no exemplo 6.3.1. No entanto, aqui as moléculas possuem uma interação

muito pequena para $r > 2r_0$, o que permite uma expansão em $\exp(-\beta\mathcal{U}_{12})$ até primeira ordem. Uma consulta na ref. [2] poderá auxiliar na resolução.

ATIV. 6.2. Uma equação de estado para descrição de gases reais proposta empiricamente por van der Waals é

$$\left(P + \frac{\mathcal{N}^2 a}{V^2}\right)(V - \mathcal{N}b) = \mathcal{N}RT.$$

Escreva esta equação na forma do virial e compare com o resultado da atividade anterior.

Comentário: A forma do virial equivale à expansão polinomial vista da eq. (6.5).

ATIV. 6.3. Usando o resultado da ativ. 6.1 , calcule o trabalho realizado por um gás quando este se expande isotermicamente de V_1 a V_2. Aplique o resultado para um mol hidrogênio a 300 K quando este se expande de um volume de $3 \times 10^{-2}\mathrm{m}^3$ a um volume de $5 \times 10^{-2}\mathrm{m}^3$. Compare com o valor obtido usando a expressão do gás ideal. (Atividade adaptada da ref. [2].)

Comentário: Lembre-se do trabalho realizado por um gás visto na sec. 1.4.1 . Use os dados da tab. 6.1 .

ATIV. 6.4. A <u>temperatura de Boyle</u> de um gás real é a qual torna nulo o segundo coeficiente do virial. Mostre que esta temperatura é

Substância	$a\left(10^{-3}\frac{Jm^3}{mol^2}\right)$	$b\left(10^{-3}\frac{m^3}{mol}\right)$
Hélio	3,457	0,02370
Hidrogênio	24,68	0,02661
Neônio	21,35	0,01709
Nitrogênio	140,8	0,03913
Oxigênio	137,8	0,03183
Amônia	422,5	0,03707
Dióxido de Carbono	364,0	0,04267
Água	553,6	0,03049

Tabela 6.1: Constantes de van der Waals.

igual a a/Rb. Calcule esta temperatura para todos os gases listados na tab. 6.1. (Atividade adaptada da ref. [2].)

Comentário: Use o segundo coeficiente do virial para o gás de van der Waals.

6.7 Próxima aula

Na próxima aula estudaremos o calor específico de gases ideais mono e poliatômicos. Além disso, apresentaremos o princípio de equipartição de energia.

Referências

[1] ALONSO, M; FINN, E. J. *Physics.* 2.ed. Addison-Wesley, 1986.

[2] ALONSO, M; FINN, E. J. *Fisica. Volumen III*: Fundamentos Cuanticos y Estadisticos. Edicion Revisada y Aumentada. Wilmigton: Addison-Wesley Iberoamericana, 1986.